

特開平7-76509

(43) 公開日 平成7年(1995)3月20日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

A 6 1 K 7/13

審査請求 未請求 請求項の数19 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平6-161169

(22) 出願日 平成6年(1994)7月13日

(31) 優先権主張番号 9 3 0 8 6 1 5

(32) 優先日 1993年7月13日

(33) 優先権主張国 フランス (F R)

(71) 出願人 391023932

ロレアル

LOREAL

フランス国パリ, リュ ロワイヤル 14

(72) 発明者 ジャン コットウレ

フランス国ヴェルヌイユ - スュル -

セーヌ, アレー デ ムニエル 15

(72) 発明者 マリ パスカル オドゥッセ

フランス国ルヴァルワ - ベレ, リュ

ボダン, 106

(74) 代理人 弁理士 浅村 皓 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 染毛剤

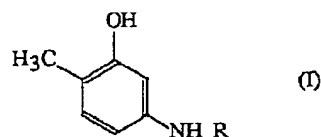
(57) 【要約】

加塩を含有する。

【目的】 ケラチン繊維特に毛髪のようなヒトのケラチン繊維のための染色組成物

【構成】 本染色組成物は染色に適する媒体中に、3-メチルパラ-アミノフェノール、2-メチルパラ-アミノフェノールおよび2-ヒドロキシメチルパラ-アミノフェノールならびにこれらの酸との付加塩のうちから選択する少くとも一つの酸化染料前駆体；式 (I)

【化1】



(式中、Rはメチル、エチル、β-ヒドロキシエチルまたはγ-ヒドロキシプロピル基を表わす) の2-メチル5-アミノフェノールおよびこれの酸付加塩のうちから選択する少くとも一つのカップラー；および酸化染料前駆体としてのパラフェニレンジアミンおよび(または)ビス-フェニルアルキレンジアミンまたはこれらの酸付

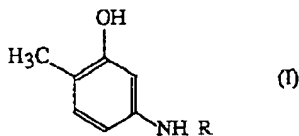
【特許請求の範囲】

【請求項1】 染色に適する媒体中に、

・3-メチルパラ-アミノフェノール、2-メチルパラ-アミノフェノールおよび2-ヒドロキシメチルパラ-アミノフェノールならびにこれらの酸付加塩のうちから選択する少くとも一つの酸化染料前駆体、

・式(I)

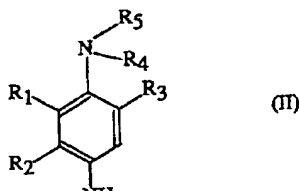
【化1】



(式中、Rはメチルもしくはエチル基またはβ-ヒドロキシエチルもしくはγ-ヒドロキシプロピル基を表わす)の2-メチル5-アミノフェノールおよびこれの酸付加塩のうちから選択する少くとも一つのカップラー、および

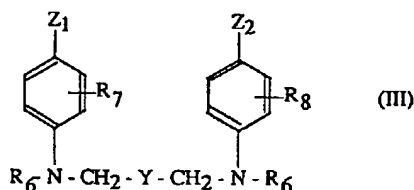
・式(II)

【化2】



(式中、同じであるか異なるR₁、R₂、R₃は水素またはハロゲン原子、アルキル、アルコキシ、カルボキシ、スルホまたはC₁～C₄ヒドロキシアルキル基を表わし；同じであるか異なるR₄およびR₅は水素原子、アルキル、ヒドロキシアルキル、アルコキシアルキル、カルバミルアルキル、メシルアミノアルキル、アセチルアミノアルキル、ウレイドアルキル、カルボアルコキシアミノアルキル、スルホアルキル、ピペリジノアルキル、モルホリノアルキル基または、必要ならばアミノ基によってパラ位置において置換されているフェニル基を表わし；あるいはまた、R₄およびR₅はこれらが結合する窒素原子とともにピペリジノまたはモルホリノ複素環を形成するが、ただしR₄およびR₅が水素原子を表わさない場合には、R₁またはR₃が水素原子を表わす)のパラフェニレンジアミンおよび式(III)

【化3】



(式中、同じであるか異なるZ₁およびZ₂はヒドロキシ基または、R₉が水素原子または低級アルキル基で

あるとしてNHR₉を表わし；同じであるか異なるR₇およびR₈は、水素またはハロゲン原子、あるいはアルキル基を表わし、R₉は水素原子、アルキル、ヒドロキシアルキル基または、アミノ残基が置換されていてよいアミノアルキル基を表わし；Yは、nが0～8の整数であり、mが0～4の整数であるとして、-(CH₂)_n、-(CH₂)_m-O-(CH₂)_m、-(CH₂)_m-CHOH-(CH₂)_m、-(CH₂)_m-N(CH₃)-(CH₂)_mを表わす)のビス-フェニルアルキレンジアミンならびにこれらの酸付加塩のうちから選択する少くとも一つの酸化染料前駆体を含有することを特徴とする、ケラチン繊維特に毛髪のようなヒトのケラチン繊維のための染色組成物。

【請求項2】 パラ型の酸化染料前駆体は、3-メチルパラ-アミノフェノールまたはこれの酸付加塩である、請求項1記載の染色組成物。

【請求項3】 カップラーは、2-メチル5-アミノフェノール、2-メチル5-N-(β-ヒドロキシエチル)アミノフェノールまたはこれらの酸付加塩である、請求項1または2に記載の染色組成物。

【請求項4】 パラフェニレンジアミン、パラトルイレンジアミン、2,6-ジメチルパラフェニレンジアミン、2-ヒドロキシメチルパラフェニレンジアミン、2-β-ヒドロキシエチルパラフェニレンジアミン、2-n-プロピルパラフェニレンジアミン、2-イソプロピルパラフェニレンジアミン、N-(β-ヒドロキシプロピル)パラフェニレンジアミン、N,N'-ジ(β-ヒドロキシエチル)パラフェニレンジアミン、4-アミノN-(β-メトキシエチル)アニリンのうちから選択するパラフェニレンジアミンおよびこれの酸付加塩を含有する、請求項1から3のいずれか1項に記載の染色組成物。

【請求項5】 式(III)のビス-フェニルアルキレンジアミンが、N,N'-ビス(β-ヒドロキシエチル)N,N'-ビス(4'-アミノフェニル)1,3-ジアミノ2-プロパノールまたはこれの酸付加塩である、請求項1から4のいずれか1項に記載の染色組成物。

【請求項6】 酸付加塩を、塩酸塩、硫酸塩、臭化水素酸塩および酒石酸塩のうちから選択する、請求項1から5のいずれか1項に記載の染色組成物。

【請求項7】 3-メチルパラ-アミノフェノール、2-メチルパラ-アミノフェノールおよび2-ヒドロキシメチルパラ-アミノフェノールまたはこれらの塩は、組成物の全重量に対して0.01～4重量%、望ましくは0.1～2重量%の全濃度で存在する、請求項1から6のいずれか1項に記載の染色組成物。

【請求項8】 式(I)の2-メチル5-アミノフェノールまたはその塩は、組成物の全重量に対して0.005～5重量%、望ましくは0.01～3.5重量%の全

濃度で存在する、請求項１から７のいずれか１項に記載の染色組成物。

【請求項９】 パラフェニレンジアミンおよび（または）ビスフェニルアルキレンジアミンは、組成物の全重量に対して０．０１～８重量％、望ましくは０．１～４重量％の全濃度で存在する、請求項１から８のいずれか１項に記載の染色組成物。

【請求項１０】 酸化染料前駆体およびカップラーは、組成物の全重量に対して０．１～１０重量％、望ましくは０．４～７重量％の全濃度で存在する、請求項１から８のいずれか１項に記載の染色組成物。

【請求項１１】 pHは３～１０．５である、請求項１から１０のいずれか１項に記載の染色組成物。

【請求項１２】 互いにメタの位置にあり、必要なら変性されている少くとも二つのヒドロキシおよび（または）アミノ置換基を有し、そして式（Ⅰ）の一つ以上の２－メチル５－アミノフェノール； α －ナフトール；インドール誘導体； β －ケトン化合物；ピラズロン；およびこれらの塩のうちから選択する他のカップラーを含有する、請求項１から１１のいずれか１項に記載の染色組成物。

【請求項１３】 アゾ染料、アントラキノン染料およびベンゼン系列のニトロ誘導体のうちから選択される直接染料をさらに含有する、請求項１から１２のいずれか１項に記載の染色組成物。

【請求項１４】 組成物の全重量に対する割合として算出すると、０．５～５５重量％の割合の陰イオン、陽イオン、非イオン、両性界面活性剤またはこれらの混合物、１～４０重量％の割合の有機溶媒、０．１～５重量％の割合の増粘剤、０．０５～１．５重量％の酸化防止剤；浸透剤、金属イオン封鎖剤、香料、緩衝剤、分散剤、コンディショナー、膜形成剤、保存剤および不透明化剤のうちから選択する少くとも一つの補助剤をさらに含有する、請求項１から１３のいずれか１項に記載の染色組成物。

【請求項１５】 少くとも二つの成分すなわち請求項１から１４のいずれか１項に記載の染色組成物からなる成分（Ａ）および染色に適する媒体中に酸化剤を含有する成分（Ｂ）を含有することを特徴とする、ケラチン繊維特に毛髪のようなヒトのケラチン繊維のための染色剤。

【請求項１６】 酸化剤を、過酸化水素、過酸化尿素、アルカリ金属臭素酸塩、過硼素酸塩および過硫酸塩のうちから選択する、請求項１５記載の染色剤。

【請求項１７】 請求項１から１４のいずれか１項に記載の染色組成物（Ａ）をケラチン繊維特に毛髪のようなヒトの繊維に適用し、そしてこの組成物の使用の直前に添加される酸化剤、あるいは同時にまたは逐次的に別々に適用される組成物（Ｂ）中に存在する酸化剤を用いて酸性またはアルカリ性の環境下で発色することからなることを特徴とするケラチン繊維の染色方法。

【請求項１８】 請求項１から１４のいずれか１項に記載の染色組成物を、発色するのに十分な量の酸化用溶液と使用時に混合し、次いで得られる混合物をケラチン繊維に適用し、５～４０分間、望ましくは１５～３０分間放置し、次いでリンスし、シャンプー洗浄し、改めてリンスしそして乾燥する請求項１７記載の染色方法。

【請求項１９】 第１の区画部に請求項１から１４のいずれか１項に記載の組成物（Ａ）が入っており、そして第２の区画部に染色に適する媒体中に酸化剤を含有する組成物（Ｂ）が入っている少くとも二つの区画部のあることを特徴とする、複数の区画部を有する用具または染色キット。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【産業上の利用分野】 本発明は少くとも一つのパラアミノフェノール、少くとも一つの２－置換５－アミノフェノールおよび少くとも一つのパラフェニレンジアミンおよび（または）ビスフェニレンジアミンを組合わせて含有する、ケラチン繊維特にヒトのケラチン繊維の染色組成物、およびこの組成物を用いそして酸化剤によって発色する染色方法に関する。

【０００２】

【従来の技術】 一般に「酸化ベース」とも称される酸化染料前駆体特にオルトーまたはパラフェニレンジアミン、オルトーまたはパラアミノフェノール、および変色剤とも称されるカップラー、一層特定的には芳香族メタフェニレンジアミン、メタアミノフェノールおよびメタジフェノールを含有し、酸化ベースの縮合生成物によって得られる「基礎的染色」を変色しそして反射色を豊かにすることのできる染色組成物によって、ケラチン繊維特にヒトの毛髪を染色することが知られている。

【０００３】 酸化染毛の分野においては、光線、洗浄、悪天候、発汗および毛髪に対してなされる種々な処理に関して満足すべき抵抗力のある色を毛髪に与えそして広範囲の色合いをだすことのできる、酸化染料前駆体およびカップラーが研究されている。

【０００４】

【発明が解決しようとする課題】 ３－メチルパラアミノフェノール、およびこれをカップラーとしての２－メチル５－アミノフェノールと、パラフェニレンジアミンまたは２，５－ジアミノトルエンと組合わせてケラチン繊維用の染色組成物中に使用することは知られており、また米国特許第４，８８３，６５６号明細書中に記載されている。しかしながら、このような組合わせによる、ケラチン繊維への適用後に十分に抵抗力のある染色は得られない。

【０００５】

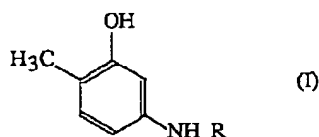
【課題を解決するための手段】 本発明者は、下記に規定するカップラーとしての少くとも一つの式（Ⅰ）の２－メチル５－アミノフェノールおよび酸化染料前駆体とし

ての少くとも一つのパラフェニレンジアミンおよび（または）ビスフェニルアルキレンジアミンと組合せて、3-メチルパラアミノフェノール、2-メチルパラアミノフェノールおよび（または）2-ヒドロキシメチルパラアミノフェノールを酸化染料前駆体として使用することによって、ケラチン繊維特にヒトの毛髪への適用の後、赤色または銅色の色合いを有し、また光線、洗浄、悪天候、発汗および毛髪に対してなされる種々な処理に関して良好な抵抗力を示す染色を、酸化剤の存在下で酸性またはアルカリ性媒体中で得ることが可能なことを発見しており、そしてこのことが本発明の目的をなす。発汗に対する抵抗力は特に著しく、最新技術によるそれよりも優れている。

【0006】従って本発明は、染色に適する媒体中に、
・3-メチルパラアミノフェノール、2-メチルパラアミノフェノールおよび2-ヒドロキシメチルパラアミノフェノールならびにこれらの酸付加塩のうちから選択する少くとも一つの酸化染料前駆体、

・式（I）

【化4】



（式中、Rはメチルもしくはエチル基またはβ-ヒドロキシエチルもしくはγ-ヒドロキシプロピル基を表わす）の2-メチル5-アミノフェノールおよびこれの酸付加塩のうちから選択する少くとも一つのカップラー、および

・後記の式（II）および（III）のパラフェニレンジアミンおよびビスフェニルアルキレンジアミンならびにこれらの酸付加塩を含有する、ケラチン繊維特に毛髪のようなヒトのケラチン繊維の染色組成物を目的とする。

【0007】本発明は、第1の成分が酸化染料前駆体と上記に規定したカップラーとを含有し、また第2の成分が酸化剤を含有する、複数の成分を有する染色剤もまた目的とする。

【0008】本発明の別な目的は、ケラチン繊維の染色に使用する上記に規定した種々な薬剤と酸化剤とをアルカリ性または酸性媒体中に含有する、直ちに使用できる組成物に関する。

【0009】本発明は、ケラチン繊維特に毛髪のようなヒトのケラチン繊維に、

・3-メチルパラアミノフェノール、2-メチルパラアミノフェノールおよび2-ヒドロキシメチルパラアミノフェノールおよびこれらの酸付加塩、

・前記の式（I）の2-メチル5-アミノフェノールおよびこれの酸付加塩のうちから選択する少くとも一つの

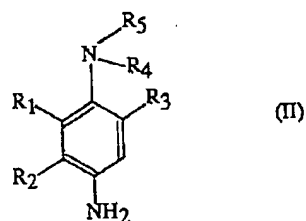
カップラー、

・酸化染料前駆体としての、後記に規定する式（II）の少くとも一つのパラフェニレンジアミンおよび（または）後記に規定する式（III）の少くとも一つのビスフェニルアルキレンジアミンまたはこれらの酸付加塩を適用し、酸性またはアルカリ性において酸化剤によって発色することからなるケラチン繊維の染色方法もまた企図する。

【0010】本発明による場合、前記したパラアミノフェノール型の前駆体のうち、3-メチルP-アミノフェノールが好ましい。前記したカップラーのうち、2-メチル5-N（β-ヒドロキシエチル）アミノフェノールが好ましい。

【0011】本発明に使用できるパラフェニレンジアミンは、式（II）

【化5】



（式中、同じであるか異なるR₁、R₂、R₃は水素またはハロゲン原子、アルキル、アルコキシ、カルボキシ、スルホまたはC₁～C₄ヒドロキシアルキル基を表わし；同じであるか異なるR₄およびR₅は水素原子、アルキル、ヒドロキシアルキル、アルコキシアルキル、カルバミルアルキル、メシルアミノアルキル、アセチルアミノアルキル、ウレイドアルキル、カルボアルコシアミノアルキル、スルホアルキル、ピペリジノアルキル、モルホリノアルキル基または、必要ならばアミノ基によってパラ位置において置換されているフェニル基を表わし；あるいはまた、R₄およびR₅はこれらが結合する窒素原子とともにピペリジノまたはモルホリノ複素環を形成するが、ただしR₄およびR₅が水素原子を表わさない場合には、R₁またはR₃は水素原子を表わす）に相当する。上記のアルキルまたはアルコキシ基は炭素原子1～4個をもつのが好ましくまた特にメチル、エチル、プロピル、メトキシおよびエトキシ基を表わす。

【0012】式（II）の化合物のうち、パラフェニレンジアミン、パラトルイレンジアミン、メトキシパラフェニレンジアミン、クロロパラフェニレンジアミン、2, 3-ジメチルパラフェニレンジアミン、2, 6-ジメチルパラフェニレンジアミン、2, 6-ジエチルパラフェニレンジアミン、2, 5-ジメチルパラフェニレンジアミン、2-メチル5-メトキシパラフェニレンジアミン、2, 6-ジメチル5-メトキシパラフェニレンジアミン、N, N-ジメチルパラフェニレンジアミン、

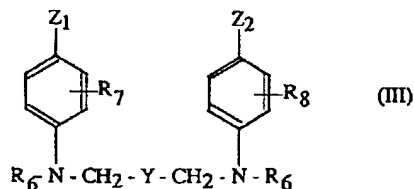
N, N-ジエチルパラフェニレンジアミン、N, N-ジプロピルパラフェニレンジアミン、3-メチル4-アミノN, N-ジエチルアニリン、N, N-ジ- (β-ヒドロキシエチル) パラフェニレンジアミン、3-メチル4-アミノN, N-ジ- (β-ヒドロキシエチル) アニリン、3-クロロ4-アミノN, N-ジ- (β-ヒドロキシエチル) アニリン、4-アミノN, N- (エチル, カルバミルメチル) アニリン、3-メチル4-アミノN, N- (エチル, カルバミルメチル) アニリン、4-アミノN, N- (エチル, β-ピペリジノエチル) アニリン、3-メチル4-アミノN, N- (エチル, β-ピペリジノエチル) アニリン、4-アミノN, N- (エチル, β-モルホリノエチル) アニリン、3-メチル4-アミノN, N- (エチル, β-モルホリノエチル) アニリン、4-アミノN, N- (エチル, β-アセチルアミノエチル) アニリン、4-アミノN- (β-メトキシエチル) アニリン、3-メチル4-アミノN, N- (エチル, β-アセチルアミノエチル) アニリン、4-アミノN, N- (エチル, β-メシルアミノエチル) アニリン、3-メチル4-アミノN, N- (エチル, β-メシルアミノエチル) アニリン、4-アミノN, N- (エチル, β-スルホエチル) アニリン、3-メチル4-アミノN, N- (エチル, β-スルホエチル) アニリン、N- [(4'-アミノ) フェニル] -モルホリン、N- [(4'-アミノ) フェニル] ピペリジン、2-β-ヒドロキシエチルパラフェニレンジアミン、フルオロパラフェニレンジアミン、カルボキシパラフェニレンジアミン、スルホパラフェニレンジアミン、2-イソプロピルパラフェニレンジアミン、2-n-プロピルパラフェニレンジアミン、N- (β-ヒドロキシプロピル) パラフェニレンジアミン、2-ヒドロキシメチルパラフェニレンジアミン、N, N-ジメチル3-メチルパラフェニレンジアミン、N, N- (エチル, β-ヒドロキシエチル) パラフェニレンジアミン、N- (ジヒドロキシプロピル) パラフェニレンジアミン、N- (4'-アミノフェニル) パラフェニレンジアミン、N-フェニルパラフェニレンジアミンを特にあげることができる。

【0013】これらのパラフェニレンジアミンは遊離の塩基の形で、あるいは塩酸塩、臭化水素酸塩または硫酸塩のような塩の形で使用されてよい。

【0014】式 (I I) の化合物のうち、パラフェニレンジアミン、パラトルイレンジアミン、2, 6-ジメチルパラフェニレンジアミン、2-ヒドロキシメチルパラフェニレンジアミン、2-β-ヒドロキシエチルパラフェニレンジアミン、2-n-プロピルパラフェニレンジアミン、2-イソプロピルパラフェニレンジアミン、N- (β-ヒドロキシプロピル) パラフェニレンジアミン、N, N-ジ- (β-ヒドロキシエチル) パラフェニレンジアミン、4-アミノN- (β-メトキシエチル) アニリンおよびこれらの塩が好ましい。

【0015】いわゆる複塩基は式

【化6】



(式中、同じであるか異なるZ₁ およびZ₂ はヒドロキシル基または、R₉ が水素原子または低級アルキル基であるとしてNHR₉を表わし；同じであるか異なるR₇ およびR₈ は、水素またはハロゲン原子、あるいはアルキル基を表わし、R₆ は水素原子、アルキル、ヒドロキシルアルキル基または、アミノ残基が置換されていてよいアミノアルキル基を表わし；Yは、nが0～8の整数であり、mが0～4の整数であるとして、- (CH₂)_n -, - (CH₂)_m -O- (CH₂)_m -, - (CH₂)_m -CHOH- (CH₂)_m -, - (CH₂)_m -N (CH₃) - (CH₂)_m -を表わす) に相当するビス-フェニルアルキレンジアミンであり、この塩基はそれの酸付加塩の形をとってもよい。

【0016】上記に示したアルキルまたはアルコキシ基は、炭素原子1～4個を有する基、特にメチル、エチル、プロピル、メトキシおよびエトキシ基を表わすのが好ましい。

【0017】式 (I I I) の化合物のうち、N, N'-ビス- (β-ヒドロキシエチル) N, N'-ビス- (4'-アミノフェニル) 1, 3-ジアミノ2-プロパノール、N, N'-ビス- (β-ヒドロキシエチル) N, N'-ビス- (4'-アミノフェニル) エチレンジアミン、N, N'-ビス- (4-アミノフェニル) テトラメチレンジアミン、N, N'-ビス- (β-ヒドロキシエチル) N, N'-ビス- (4-アミノフェニル) テトラメチレンジアミン、N, N'-ビス- (4-メチルアミノフェニル) テトラメチレンジアミン、N, N'-ビス- (エチル) N, N'-ビス- (4'-アミノ3'-メチルフェニル) エチレンジアミンおよびこれらの塩をあげることができる。N, N'-ビス- (β-ヒドロキシエチル) N, N'-ビス- (4'-アミノフェニル) 1, 3-ジアミノ2-プロパノールが特に好ましい。

【0018】本発明の方法においては、染色に適する媒体中に、

- ・3-メチルパラ-アミノフェノール、2-メチルパラ-アミノフェノールおよび2-ヒドロキシメチルパラ-アミノフェノールならびにこれらの酸付加塩のうちから選択する少くとも一つの酸化染料前駆体、

- ・前記の式 (I) の2-メチル5-アミノフェノールおよびこれの塩のうちから選択する少くとも一つのカップラー、

・酸化染料前駆体としての少くとも一つの式(11)のパラフェニレンジアミンおよび(または)式(111)のビスフェニルアルキレンジアミンまたはこれらの塩を含有する少くとも一つの組成物(A)をヒトのケラチン繊維に適用し、そしてこの組成物(A)に使用の直前に添加される酸化剤、あるいは同時にまたは逐次的に別々に適用される組成物(B)中に存在する酸化剤を用いて酸性またはアルカリ性の環境下で発色する。

【0019】本発明は上記した方法を実施することを可能にする複数の区画部を有する染色用具またはキットもまた目的とする。このような染色キットには少くとも二つの区画部があり、その第1には前記に規定したとき組成物(A)が、そして第2の区画部には染色に適する媒体中に酸化剤を含有する組成物(B)が入っている。本発明の他の目的は本記載および後続する実施例を閲読すれば明白となろう。

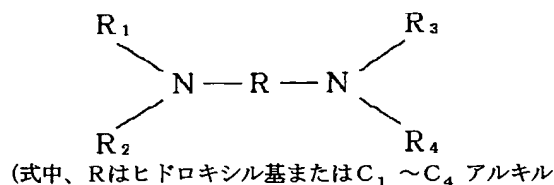
【0020】本発明で使用する酸の塩は塩酸塩、硫酸塩、臭化水素酸塩および酒石酸塩のうちから選択する。3-メチルパラアミノフェノール、2-メチルパラアミノフェノールおよび2-ヒドロキシメチルパラアミノフェノールまたはこれらの塩が、組成物の全重量に対して0.01~4重量%、望ましくは0.1~2重量%の全濃度で存在する。

【0021】式(1)の2-メチル5-アミノフェノールおよびその塩は全体として、染色組成物の全重量に対して0.005~5重量%、望ましくは0.01~3.5重量%にあたる。パラフェニレンジアミンおよび(または)ビスフェニルアルキレンジアミンは、染色組成物の全重量に対して0.01~8重量%、望ましくは0.1~4重量%にあたる。

【0022】本発明の場合、酸化染料前駆体とカップラーとの合計は、組成物の全重量に対して0.1~10重量%、望ましくは0.4~7重量%にあたる。酸化剤は、過酸化水素、過酸化尿素、アルカリ金属の臭素酸塩、過酸塩例えば過硼酸塩および過硫酸塩のうちから選択するのが好ましい。過酸化水素が特に好ましい。

【0023】前記したとき染料の組合わせを含む組成物(A)は、3~10.5の範囲のpHを有してよく、pHは、ケラチン繊維の染色に通常使用するアルカリ剤例えばアンモニア、アルカリ炭酸塩、アルカノールアミン例えばモノー、ジーおよびトリエタノールアミンおよびこれらの誘導体、水酸化ナトリウムまたはカリウム、式

【化7】



基によって必要なら置換されているプロピレン残基であり、R₁、R₂、R₃およびR₄は同時にまたは互いに独立に水素原子、C₁~C₄アルキル基またはC₁~C₄ヒドロキシアルキル基を表わす)の化合物を用い、あるいは無機または有機酸例えば塩酸、酒石酸、クエン酸および磷酸のような標準的な酸性剤を用いて、所定の値に調整することができる。

【0024】前記に規定した酸化剤を含有する組成物(B)のpHは、組成物(A)との混合の後、ヒトのケラチン繊維上に適用する組成物のpHが望ましくは3~11の間にあるようなものである。pHは、上記したとき技術上周知の酸性剤または必要ならばアルカリ剤によって所望の値に調整される。酸化組成物(B)は過酸化水素溶液からなるのが望ましい。

【0025】本発明の染色方法の好ましい実施態様においては、前記した染色組成物(A)を発色するのに十分な量の酸化溶液と使用時に混合する。得られる混合物を次いでヒトのケラチン繊維に適用しそして5~40分間、望ましくは15~30分間放置し、その後毛髪をリンスし、シャンプー洗浄し、改めてリンスしそして乾燥する。

【0026】本発明においては、特に、酸化染料前駆体によってもたらせる染色に色合いを与えまたはその反射色を豊かにするために、染色組成物は前記に規定した染料に加えて他のカップラーおよび(または)直接染料を含有してよい。

【0027】このカップラーはそれ自体周知であり、互いにメタの位置にあり、必要なら変性されている少くとも二つのヒドロキシおよび(または)アミノ置換基を有し、そして式(1)の一つ以上の2-メチル5-アミノフェノールとは異なるベンゼン化合物；α-ナフトール；インドール誘導体；β-ケトン化合物のように活性メチレン基を有するカップラー；ピラゾロン；およびこれらの塩のうちから選択する。直接染料はアゾ染料、アントラキノン染料またはベンゼン系列のニトロ誘導体であるのが好ましい。

【0028】望ましい実施態様において本発明の染色組成物は、陰イオン、陽イオン、非イオン、両性界面活性剤またはこれらの混合物を含有する。これらの界面活性剤のうち、脂肪族アルコールのアルキルベンゼンスルホネート、アルキルナフタレンスルホネート、サルフェートエーテルサルフェートおよびスルホネート、アルキルポリグリコシド、第4級アンモニウム塩、トリメチルアセチルアンモニウムの臭化物、セチルピリジウムの臭化物、必要ならオキシエチレン化した脂肪酸のエタノールアミド、それぞれポリオキシエチレン化した酸、アルコールおよびアミン、ポリグリセロール化した脂肪族アルコール、ポリオキシエチレン化またはポリグリセロール化したアルキルフェノール、およびポリオキシエチレン化したアルキルサルフェートをあげることができる。

【0029】これらの界面活性剤は組成物の全重量に対して0.5～55重量%、望ましくは2～50重量%の割合で本発明の組成物中に存在する。

【0030】本発明の組成物は、水中に十分に可溶でない化合物を溶解化するための有機溶媒も含有してよい。この溶媒のうち、例えばエタノールおよびイソプロパノールのようなC₁～C₄低級アルコール；グリセロール；グリコールまたはグリコールエーテル例えば2-ブトキシエタノール、プロピレングリコール、ジエチレングリコールのモノエチルエーテルおよびモノメチルエーテル、ならびに芳香族アルコール例えばベンジルアルコールまたはフェノキシエタノール、これらに類似する化合物およびそれらの混合物を例としてあげることができる。

【0031】溶媒は組成物の全重量に対して1～40重量%、特に5～30重量%の割合で存在するのが好ましい。

【0032】本発明による組成物中に添加できる増粘剤は、アルギン酸ナトリウム、アラビアガム、必要なら架橋されているアクリル酸ポリマー、セルロース誘導体、キサンタンガムのようなヘテロバイオポリサッカライドのうちから選択することができ、ペンナイトのような無機増粘剤も使用できる。

【0033】これらの増粘剤は、組成物の全重量に対し

・グリセロール2モルでポリグリセロール化したオレインアルコール	5.0g
・グリコール4モルでポリグリセロール化したオレインアルコール	5.0g
・オレイン酸	5.0g
・オレインジエタノールアミン	5.0g
・オレインジエタノールアミド	12.0g
・エチルアルコール	10.0g
・エトキシ-2エタノール	12.0g
・エチレンジアミンテトラ酢酸	0.2g
・2-メチル5-N-(β-ヒドロキシエチル)アミノフェノール	1.0g
・3-メチルP-アミノフェノール	0.8g
・P-フェニレンジアミン	0.4g
・メタ重亜硫酸ナトリウムの有効成分35%の水溶液	有効成分1.3g
・2-メチルヒドロキノン	0.17g
・NH ₃ 20%のアンモニア水	10.2g
・水	
全体を100gとする量	

使用時に、この組成物を等重量の、pHが3の20容強度（6重量%）の過酸化水素と混合する。混合物のpHは10である。この混合物を白髪が90%の自然なままの灰色の毛髪に30分間適用する。リンスの後、シャンプー洗浄し、改めてリンスしそして乾燥する。毛髪は虹色を帯びたふつうの銅色に染まる。

【0040】例 2

例1におけるのと同様に実施するが、ただし染色組成物

・2-メチル5-N-(β-ヒドロキシエチル)アミノフェノール	1.2g
・3-メチルP-アミノフェノール	0.6g
・パラトルイレンジアミン、2HCl	0.6g

で0.1～5重量%、特に0.2～3重量%の割合で存在するのが好ましい。

【0034】本組成物中に存在してよい酸化防止剤は、亜硫酸ナトリウム、チオグリコール酸、チオ乳酸、重亜硫酸ナトリウム、デヒドロアスコルビン酸、ヒドロキノン、2-メチルヒドロキノン、第三ブチルヒドロキノンおよびホモゲンチシン酸のうちから選択する。

【0035】これらの酸化防止剤は、組成物の全重量に対して0.05～1.5重量%の割合で組成物中に存在する。

【0036】本組成物は例えば浸透剤、金属イオン封鎖剤、香料、緩衝剤、分散剤、処理剤、コンディショナー、膜形成剤、保存剤および不透明化剤のような化粧品として許容できる補助剤も含有してよい。

【0037】毛髪に適用する組成物は、液体、クリーム、ゲルの形またはケラチン繊維特にヒトの毛髪の染色を実施するのに適する別な形のような種々の形をとってよい。本組成物は、推進剤の存在でエアロゾル容器内に加圧下で包装されてよくそしてムースを形成できる。

【0038】

【実施例】以下の諸例は限定的な性格をなんらもつことなく本発明を説明する。

【0039】例 1

下記の染色組成物を調製する。

は1.36gの2-メチル5-N-(β-ヒドロキシエチル)アミノフェノールを含有する。パーマメントをかけた白髪が90%である灰色の毛髪の場合、濃い銅色を帯びた赤色が得られる。

【0041】例 3

例1におけるのと同様に実施するが、ただし染色組成物は染料として下記を含有する。

白髪が90%である自然のままの灰色の毛髪の場合、わずかに銅色がかった虹色が得られる。

【0042】例 4

例3におけるのと同様に実施するが、ただし染色組成物は1.63gの2-メチル5-N-(β-ヒドロキシエ

チル) アミノフェノールを含有する。パーマメントをかけた白髪が90%である灰色の毛髪の場合、濃い虹色をした赤色が得られる。

【0043】例5~7

下記の染色組成物を調製する。

・グリセロール2モルでポリグリセロール化したオレインアルコール	4.0g
・グリセロール4モルでポリグリセロール化されたオレインアルコール(有効成分78%)	有効成分5.7g
・オレイン酸	3.0g
・アクゾ社によりETHOMEEN012の名で発売のエチレンオキサイド2モルでオキシエチレン化したオレインアミン	7.0g
・ジエチルアミノプロピル라우リルアミノスクシナメート、有効成分55%のナトリウム塩	有効成分3.0g
・オレインアルコール	5.0g
・オレイン酸のジエタノールアミド	12.0g
・フロピレングリコール	3.5g
・エチルアルコール	7.0g
・ジプロピレングリコール	0.5g
・プロピレングリコールのモノメチルエーテル	9.0g
・メタ重亜硫酸ナトリウムの有効成分35%の水溶液	有効成分0.46g
・酢酸アンモニウム	0.8g
・酸化防止剤、金属イオン封鎖剤	十分な量
・香料、保存剤	十分な量
・NH ₃ 20%のアンモニア水	10.0g
・染料	x g
・脱ミネラル水	

全体を100gとする量

使用時にこの組成物を等重量のpHが3の20容強度(6重量%)の過酸化水素と混合する。下記の表に示すpHを有する混合物を得る。この混合物を白髪が90%の自然のままのまたはパーマをかけた灰色の毛髪に30

分間適用する。リンスし、シャンプー洗浄し、リンスしそして乾燥した後、毛髪は下表に示す色合いに染まる。

【表1】

例	5	6	7
3-メチル p-アミノフェノール	0,2 g	0,4 g	
2-メチル p-アミノフェノール			0,5 g
2-ヒドロキシメチル p-アミノフェノール			0,5 g
2-メチル 5-N-(β-ヒドロキシエチル) アミノフェノール	0,5 g	0,8 g	0,5 g
2-n-プロピル p-フェニレンジアミン		0,01 g	
p-フェニレンジアミン			0,1 g
2-β-ヒドロキシエチル p-フェニレンジアミン、 二塩酸塩	0,01 g		
2, 6-ジメチル p-フェニレンジアミン、 二塩酸塩	0,01 g		
2-イソプロピル p-フェニレンジアミン、 二塩酸塩	0,01 g		
4-アミノ N-(β-メトキシエチル)アニリン、 二塩酸塩		0,02 g	
混合物の pH	9,7	9,6	9,8
NUANCE OBTENUE :			
・ 白髪が 90 % の自然なままの灰色の毛髪		虹色を帯び た銅色	
・ 白髪が 90 % のパーマメントをかけた灰色の 毛髪	わずかに銅色 を帯びた虹色		銅色がかった 金色

フロントページの続き

(72) 発明者 アレン ラグランジ
フランス国クブヴレ, リュ ドゥ モント
リイ, 5

(72) 発明者 ジャン ジャック ヴァンダンボシュ
フランス国スヴラン, アヴニユ ベルリオ
ズ, 37

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第2区分

【発行日】平成9年(1997)3月31日

【公開番号】特開平7-76509

【公開日】平成7年(1995)3月20日

【年通号数】公開特許公報7-766

【出願番号】特願平6-161169

【国際特許分類第6版】

A61K 7/13

【FI】

A61K 7/13

8615-4C

【手続補正書】

【提出日】平成8年5月10日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

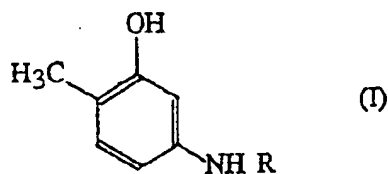
【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

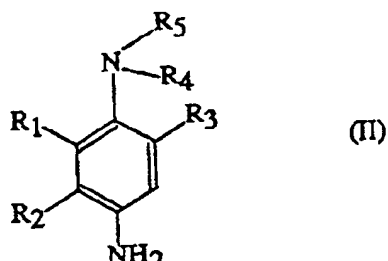
【請求項1】 染色に適する媒体中に、 β -3-メチルパラアミノフェノール、2-メチルパラアミノフェノールおよび2-ヒドロキシメチルパラアミノフェノールならびにこれらの酸付加塩のうちから選択する少くとも一つの酸化染料前駆体、 \cdot 式(1)

【化1】



(式中、Rはメチルもしくはエチル基または β -ヒドロキシエチルもしくは γ -ヒドロキシプロピル基を表わす)の2-メチル5-アミノフェノールおよびこれの酸付加塩のうちから選択する少くとも一つのカップラー、および \cdot 式(II)

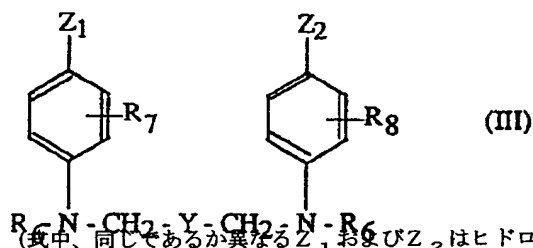
【化2】



(式中、同じであるか異なる R_1 、 R_2 、 R_3 は水素ま

たはハロゲン原子、アルキル、アルコキシ、カルボキシ、スルホまたは $C_1 \sim C_4$ ヒドロキシアルキル基を表わし；同じであるか異なる R_4 および R_5 は水素原子、アルキル、ヒドロキシアルキル、アルコキシアルキル、カルバミルアルキル、メシルアミノアルキル、アセチルアミノアルキル、ウレイドアルキル、カルボアルコシアミノアルキル、スルホアルキル、ピペリジノアルキル、モルホリノアルキル基または、必要ならばアミノ基によってパラ位置において置換されているフェニル基を表わし；あるいはまた、 R_4 および R_5 はこれらが結合する窒素原子とともにピペリジノまたはモルホリノ複素環を形成するが、ただし R_4 および R_5 が水素原子を表わさない場合には、 R_1 または R_3 が水素原子を表わす)のパラフェニレンジアミンおよび式(III)

【化3】



(式中、同じであるか異なる Z_1 および Z_2 はヒドロキシル基または、 R_9 が水素原子または低級アルキル基であるとして NHR_9 を表わし；同じであるか異なる R_7 および R_8 は、水素またはハロゲン原子、あるいはアルキル基を表わし、 R_6 は水素原子、アルキル、ヒドロキシアルキル基または、アミノ残基が置換されていてよいアミノアルキル基を表わし；Yは、nが0~8の整数であり、mが0~4の整数であるとして、 $-(CH_2)_n-$ 、 $-(CH_2)_m-O-(CH_2)_m-$ 、 $-(CH_2)_m-CHOH-(CH_2)_m-$ 、 $-(CH_2)_m-N(CH_3)-(CH_2)_m-$ を表わす)のビスフェニルアルキレンジアミンならびにこれらの酸付加塩のうちから選択する少くとも一つの酸化染料前駆体を含有す

ることを特徴とする、ケラチン繊維特に毛髪のようなヒトのケラチン繊維用染色組成物。

【請求項2】 パラ型の酸化染料前駆体は、3-メチル-パラ-アミノフェノールまたはこれの酸付加塩である、請求項1記載の染色組成物。

【請求項3】 カップラーは、2-メチル-5-N-(β -ヒドロキシエチル)アミノフェノールまたはこれらの酸付加塩である、請求項1または2に記載の染色組成物。

【請求項4】 パラフェニレンジアミン、パラトルイレンジアミン、2,6-ジメチル-パラフェニレンジアミン、2-ヒドロキシメチル-パラフェニレンジアミン、2-(β -ヒドロキシエチル)パラフェニレンジアミン、2-n-プロピル-パラフェニレンジアミン、2-イソプロピル-パラフェニレンジアミン、N-(β -ヒドロキシプロピル)パラフェニレンジアミン、N,N-ジ-(β -ヒドロキシエチル)パラフ

エニレンジアミン、4-アミノ-N-(β -メトキシエチル)アニリンのうちから選択するパラフェニレンジアミンおよびこれの酸付加塩を含有する、請求項1から3のいずれか1項に記載の染色組成物。

【請求項5】 式(111)のビス-(フェニルアルキレンジアミン)は、N,N'-ビス-(β -ヒドロキシエチル)-N,N'-ビス-(4-アミノフェニル)-1,3-ジアミノ-2-プロパノールまたはこれの酸付加塩である、請求項1から4のいずれか1項に記載の染色組成物。

【請求項6】 請求項1から5のいずれか1項に記載の染色組成物(A)をケラチン繊維特に毛髪のようなヒトの繊維に適用し、そしてこの組成物の使用の直前に添加される酸化剤、あるいは同時にまたは逐次的に別々に適用される組成物(B)中に存在する酸化剤を用いて酸性またはアルカリ性の環境下で発色させることを特徴とする、ケラチン繊維の染色方法。